

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327171

(P2002-327171A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト (参考)

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 D 4 G 0 7 6

C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-134150 (P2001-134150)

(22) 出願日 平成13年 5 月 1 日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎 1 丁目 11 番 1 号

(72) 発明者 山▲崎▼ 秀彦

東京都品川区大崎 1 丁目 11 番 1 号 三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部レアメタル事業部内

(72) 発明者 伊藤 昭文

東京都品川区大崎 1 丁目 11 番 1 号 三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部レアメタル事業部内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セリウム系研磨材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粗大粒子濃度がより低く、かつより高い研磨力が確保されており、しかも被研磨面の洗浄性に優れるセリウム系研磨材の製造方法を提供する。

【解決手段】 原料を粉砕する工程、粉砕後の原料を焙焼する工程および焙焼により得られる焙焼品を解砕する工程を有するセリウム系研磨材の製造方法において、原料として、セリウム系希土類炭酸塩、またはセリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在するものを用い、原料を粉砕する工程では、原料とフッ素成分含有溶液とを混合してスラリー状態にすることにより該スラリー中の原料を粉砕する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セリウム系研摩材の原料を粉砕する工程を有すると共に、粉砕後の原料を焙焼する工程および焙焼により得られる焙焼品を解砕する工程を有するセリウム系研摩材の製造方法において、

セリウム系研摩材の原料として、セリウム系希土類炭酸塩、またはセリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在するものが用いられており、

原料を粉砕する工程は、原料とフッ素成分含有溶液とを混合してスラリー状態にすることにより該スラリー中の原料を粉砕する工程を有することを特徴とするセリウム系研摩材の製造方法。

【請求項2】 スラリーの溶液中のフッ素成分濃度の最大値は、 $0.001\text{mol/L} \sim 1.0\text{mol/L}$ である請求項1に記載のセリウム系研摩材の製造方法。

【請求項3】 フッ素成分含有溶液を用いてスラリー中の原料を粉砕する工程の後に得られる原料のフッ素成分濃度は、 $0.01\text{重量}\% \sim 4.0\text{重量}\%$ である請求項1または請求項2に記載のセリウム系研摩材の製造方法。

【請求項4】 セリウム系研摩材の原料は、 1000°C で1時間加熱した場合の強熱減量が $1.0\text{重量}\% \sim 4.0\text{重量}\%$ である請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のセリウム系研摩材の製造方法。

【請求項5】 請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のセリウム系研摩材の製造方法により製造されるセリウム系研摩材であって、フッ素成分濃度が、 $0.01\text{重量}\% \sim 3.0\text{重量}\%$ であるセリウム系研摩材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セリウム系研摩材の製造方法に関し、特に、焙焼前に行なわれる原料を解砕する工程に特徴を有するセリウム系研摩材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セリウム系研摩材（以下、単に研摩材とも称する）は、従来から、光学レンズの研摩に多用されているが、近年、ハードディスク等の磁気記録媒体用ガラスや液晶ディスプレイ（LCD）のガラス基板といった電気・電子機器で用いられるガラス材料用の研摩材としても広く用いられている。

【0003】セリウム系研摩材は、例えば、バストネサイト鉱や中国産複合鉱をから得られるセリウム系希土類炭酸塩（以下、炭酸希土とも称する）、または炭酸希土を予め高温で仮焼することにより得られるセリウム系希土類酸化物（以下、酸化希土とも称する）を原料として、次のようにして製造される。まず、これらのセリウム系研摩材の原料（以下、単に原料ともいう）をアトライタ、ボールミル、ビーズミルなどの粉砕装置によって湿式粉砕し、その後、化学処理（湿式処理）を施して、濾過し、乾燥する。その後、加熱して焙焼することで原

料粒子同士を適度に焼結させ、焼結後の原料を、上述したような粉砕装置を用いて乾式あるいは湿式で解砕（再粉砕）すると共に解砕後の原料を分級する。このようにすることで所望の粒径、粒度分布の研摩材を得ている。なお、ここでいう化学処理とは、焙焼時に異常粒成長の原因となるナトリウム等のアルカリ金属を除去する処理（鉱酸処理）のこと、およびセリウム系研摩材の研摩力（研摩速度）の確保や被研摩面の平滑性の確保を目的としてフッ素成分を添加する処理（フッ化処理）のことである。フッ素成分は被研摩材であるガラスと反応して被研摩面の平滑性を向上させる効果や研摩力を高める効果があるため、フッ化処理を行うことでこのような効果を得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、研摩材製品には粗大粒子が含まれていないことが望ましい。これは、粗大粒子が被研摩面に傷をつける原因になるからである。また、例えば、高密度記録や高速読み書きに対応できる磁気記録媒体用ガラス基板の製造過程で行われる研摩工程では、ガラス基板の表面（被研摩面）の平滑性などについて、非常に高い精度が要求されており、この要求に対応する必要があるが、研摩材中の粗大粒子濃度が高いとガラス基板の表面に傷が発生しやすい、平滑性などの要求に対応できない。したがって、この点からも研摩材には粗大粒子が含まれていないことが望まれる。

【0005】また、研摩工程における研摩作業効率を考慮すると、研摩材製品としては、研摩力が高いものが望ましい。そして、高い研摩力を確保するためには、研摩材粒子の粒径が必要以上に小さくならないように粉砕する必要がある。

【0006】ところが、従来の粉砕手段では、これらの条件を満足しようとしても限界がある。つまり、ボールミル、アトライタ、ビーズミルなどの粉砕装置を用いる従来の湿式粉砕によって、粗大粒子が少なくなるように粉砕するには、粉砕時間を長くする必要があるが、粉砕時間を長くすると、必要以上に粉砕された微粒子の生成量が増加するため、研摩材製品において、必要な研摩力を確保することが難しくなるのである。

【0007】そこで、従来の研摩材では、研摩材製造時にフッ化処理を行ってフッ素成分を添加し、添加したフッ素成分の効果によって、必要な被研摩面の平滑性や研摩時の研摩力を確保している。上述したように、フッ素成分には、被研摩面の平滑性を向上させる効果や研摩力を高める効果があるからである。例えば、特開平9-183966号公報には、研摩材製品中のフッ素含有量が $3\text{重量}\% \sim 9\text{重量}\%$ になるように、湿式粉砕粉砕後の原料スラリーにフッ素水溶液を攪拌しながら滴下して研摩材を製造する方法が開示されている。

【0008】しかしながら、フッ素を添加して必要な平

滑性や研摩力を確保すると、研摩材中のフッ素成分の濃度が高くなるため、研摩時に微粒の研摩材が被研摩面に付着しやすくなり、しかも被研摩面上に残留しやすくなるため、被研摩面の洗浄性が低下するという不具合がある。

【0009】本発明は、以上のような背景の下になされたものであり、粗大粒子濃度がより低く、かつより高い研摩力が確保されており、しかも被研摩面の洗浄性に優れるセリウム系研摩材の製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するため、発明者等は、アトライタなどの粉砕装置を用いて最初に行われる原料を粉砕する工程に着目し、より粗大粒子濃度が低くなる粉砕条件や、より微粒の研摩粒子の濃度が低くなる粉砕条件について検討した。しかしながら、粗大粒子および微粒の研摩粒子の両方について、含有濃度をより低く抑えることができる粉砕条件は見出されなかった。

【0011】そこで、発明者等は、従来の粉砕方法に拘泥することなく広く粉砕手段を検討した。その結果、アトライタなどの粉砕装置を用いて原料を粉砕しなくても、特定の原料を用いた場合には、フッ素成分を含有する溶液によって原料を粉砕できることを見出し、本発明に想到した。

【0012】すなわち、本発明は、セリウム系研摩材の原料を粉砕する工程を有すると共に、粉砕後の原料を焙焼する工程および焙焼により得られる焙焼品を解砕する工程を有するセリウム系研摩材の製造方法において、セリウム系研摩材の原料として、セリウム系希土類炭酸塩、またはセリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在するものが用いられており、原料を粉砕する工程は、原料とフッ素成分含有溶液とを混合してスラリー状態にすることにより該スラリー中の原料を粉砕する工程を有することを特徴とする。

【0013】原料を粉砕する工程では、セリウム系希土類炭酸塩、またはセリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在するものを原料として用い、この原料をスラリーの状態にすることにより、該スラリー中の原料を粉砕する。スラリーにする前の原料の大きさは、厳密に限られるものではないが、通常、平均粒径は、 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、この程度の大きさが好ましい。また、スラリーにおける固形成分の濃度も特に限定されるものではないが、通常の粉砕等で用いられる、固形成分が1重量%～50重量%のスラリーが好ましい。

【0014】本発明では、スラリーを調製する際に、溶液としてフッ素成分を含有している溶液を用いて原料をスラリーの状態にする。このような状態にすると、アトライタ、ボールミル、ビーズミルなど、原料を物理的に

粉砕する従来の粉砕装置を用いなくても、溶液中のフッ素成分を利用して、スラリー中の原料（スラリー中の固形成分）を化学的に粉砕できる。そして、このようにして原料を粉砕すると、原料全体を、より均等に粉砕することができ、粗大粒子濃度および微粒濃度のいずれもが低い状態に粉砕できる。

【0015】粉砕後の原料中の粗大粒子濃度を低くすることができれば、研摩材製品中の粗大粒子濃度をより確実に低くすることができる。研摩材中の粗大粒子濃度が低くなれば、粗大粒子を原因とする被研摩面における傷発生がより確実に防止されると共に、被研摩面の平滑性が向上する。また、原料全体を均等に粉砕でき、粉砕後の原料中の微粒濃度が低い状態になるように粉砕できれば、研摩材を構成する各研摩材粒子の粒径が平均的な粒径により揃った状態になるので、研摩速度が向上する。

【0016】必要な平滑性や研摩速度が確保されれば、さらにフッ素成分を添加してこれらの性能を確保する必要がなくなるため、研摩材製品中のフッ素成分濃度の低減が可能になる。そして、フッ素成分濃度を低減することで、被研摩面の洗浄性を向上させることが可能になる。また、近年は、年々高水準の環境対策が要求されるようになりつつあり、フッ素成分濃度についてもより低い濃度が要求されるようになると考えられるところ、本発明によれば、研摩材中のフッ素成分濃度をより低減できるため、より確実にこのような要求に対応できる。

【0017】このような好結果が得られるのは、ここでのいう化学的な粉砕方法は、従来の物理的な粉砕方法と異なり、原料の全体を均等に粉砕できるからであると考えられる。

【0018】アトライタなどの粉砕装置による従来の物理的な粉砕は、ボール等の粉砕媒体を強制的に運動させて粉砕媒体どうしを衝突させることで原料を粉砕するものであり、粉砕が行われる原料と行われない原料とが生ずる。このようなことから、粉砕が不足している原料が生じて粗大粒子が残存する一方で、過剰な粉砕が行われて微粒が生成されることになると考えられる。これに対し、ここでのいう化学的な粉砕は、スラリー全体に均等に存在する液体中のフッ素成分によって原料（スラリー中の固形成分）を粉砕する方法であり、原料全体を均等に粉砕することができる。したがって、粗大粒子の残存を防止しつつ微粒の生成をも防止でき、原料（スラリー中の固形成分）の全体を均等に粉砕できると考えられるのである。

【0019】なお、スラリーの調製に用いる溶液としては、例えば、水溶性フッ化物を含有するフッ化水素水溶液、フッ化アンモニウムなどを挙げることができる。また、粉砕においては、スラリーの溶液中のフッ素成分を利用した化学的な粉砕と、従来からある物理的な粉砕とを併用することができ、併用によって、より効率的な粉

砕を行うことも可能である。併用する場合は、化学的な粉碎を、従来の物理的な粉碎の前に行うか同時に行うのが好ましい。物理的な粉碎後に化学的な粉碎を行うと、物理的に粉碎された原料をさらに化学的に粉碎することとなり、原料中の微粒子濃度を低減する目的が果たせないためである。

【0020】ところで、化学的な粉碎を行う場合に、できるだけ迅速に粉碎を行うには、スラリーの溶液中のフッ素成分濃度は高い方がよい。ところが、フッ素成分濃度を高くし過ぎると、最終的に製造される研磨材製品中のフッ素成分濃度を低くすることが難しくなる。粉碎後の焙焼により原料中のフッ素成分が原料中から逃げるため、これにより原料中のフッ素成分濃度を減少させることができるが、後述するように、焙焼本来の目的との関係で、フッ素成分濃度の調節に必要な十分な焙焼を行うことができるとは限らないからである。他方、スラリーの溶液中のフッ素成分濃度が低すぎると化学的な粉碎が進みにくくなる。

【0021】そこで、フッ素含有溶液を用いて粉碎する工程におけるスラリーの溶液中のフッ素成分濃度について検討した。その結果、フッ素成分濃度が希薄な溶液によって化学的な粉碎が可能であることが解った。具体的には、スラリーの溶液中のフッ素成分濃度の最大値は、 $0.001\text{mol/L} \sim 1.0\text{mol/L}$ が好ましいことが解った。

【0022】溶液中のフッ素成分濃度の最大値の上限を 1.0mol/L に限るのは、これを超えると、研磨材製品のフッ素成分濃度を低く抑えることが難しくなるからである。なお、原料を化学的に粉碎する効果は、スラリーの溶液中にフッ素成分が含まれていれば得られると考えられるが、粉碎工程における生産性（粉碎効率）を確保する観点に立つと、フッ素成分濃度は、 0.001mol/L 以上が好ましい。

【0023】ところで、フッ素溶液による粉碎工程では、原料の粉碎が進むにつれて、固形成分中の希土類元素と溶液中のフッ素成分とが反応して不溶性のフッ化希土になることから、溶液中のフッ素成分濃度は次第に低下する。この場合、粉碎の途中でフッ素成分を新たに添加しなくても、スラリーの溶液中にフッ素成分が存在する限り粉碎は進行するが、随時フッ素成分を添加してもよい。スラリーの溶液中のフッ素成分濃度を高めることにより、あるいは一定に保つことによって、より均等な粉碎を実現できると共に粉碎時間をより短時間にするができるからである。

【0024】ただし、フッ素成分含有溶液を添加し過ぎると、溶液中のフッ素成分濃度の最大値が上述の範囲を逸脱しない場合でも、研磨材製品中に含まれるフッ素成分濃度を低くすることが難しくなる。研磨材中のフッ素濃度を低くすることができなければ洗浄性が低下する。この点について、検討した結果、フッ素成分含有溶液を

用いてスラリー中の原料を粉碎する工程の後に得られる原料のフッ素成分濃度が、 $0.01\text{重量}\% \sim 4.0\text{重量}\%$ であれば良好な研磨材を容易に製造できることが解った。粉碎後の原料のフッ素成分濃度がこの範囲に収まるようにすれば、粉碎の途中でフッ素成分を添加するしなずに拘わらず、研磨材製品中のフッ素成分濃度が確実に制限され、洗浄性に優れた研磨材をより確実に製造できる。ここでいう原料のフッ素成分濃度は、原料や研磨材製品におけるTREO（全希土酸化物含有量）に対するフッ素元素含有量の重量比率である。このようにTREOを基準に用いるのは、炭酸希土を含有する原料や研磨材原料が、焙焼によりその重量が減少するという性質を有しており、原料の重量を基準にしてフッ素成分濃度を規定したのでは、焙焼の前後でフッ素成分濃度を必ずしも正確に比較できないからである。

【0025】また、上述したように、本発明では、原料として、セリウム系希土類炭酸塩、またはセリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在するものを用いる。化学的な粉碎によれば、スラリー中のフッ素成分によって原料を粗大粒子濃度および微粒子濃度が極めて低い状態に粉碎できるが、これは、主に炭酸希土との関係で生ずる効果であると考えられるからである。

【0026】なお、「セリウム系希土類」とは、TREOに占める酸化セリウム (CeO_2) の割合が30重量%以上であるもののことであり、通常の研磨材製造では、この値が40重量%～99重量%の範囲にあるものが用いられている。また「セリウム系希土類炭酸塩」とは、「セリウム系希土類」水溶液から炭酸根を含有する沈殿剤によって得られるものである。例えばセリウム系希土類水溶液として塩化希土を、また沈殿剤として炭酸アンモニウムを例示することができる。そして、「セリウム系希土類酸化物」とは、セリウム系希土類炭酸塩を焙焼して酸化させたものである。

【0027】そこで、本発明のセリウム系研磨材の製造方法で用いる原料として好ましい範囲について、セリウム系研磨材用原料の強熱減量（以下、LOI (Loss On Ignition) ともいう。）という物性に着目して検討した。LOIとは、対象物を強熱した際の重量減少率のことである。その値は炭酸希土で約30重量%～40重量%、また完全に酸化された酸化希土の場合は0重量%である。つまり、LOIが解れば、化学的な粉碎との関連が深いと考えられる炭酸希土の原料中に占める割合が解るのである。

【0028】セリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在する原料を対象として検討した結果、 1000°C で1時間加熱した場合の強熱減量が1.0重量%～4.0重量%であるセリウム系研磨材用の原料が好ましいことが解った。LOIが1.0重量%より小さくなるレベルまで炭酸希土の割合が低くなると、粉碎時に、原料を水溶性フッ化物により化学的に粉碎する効果

がほとんど得られなくなると考えられる。なお、通常はLOIが0.5重量%未満のものを酸化希土と称している。

【0029】原料のLOIの測定は、JIS-K-0067(1992年、日本規格協会)に準拠して行った。簡単に説明すると、まず原料から採取した少量の原料を105℃で1時間加熱(予備乾燥)して十分に乾燥させた後、つぼに入れ、その重量を0.1mgの桁まで測定した。その後、これらを電気炉中で1000℃、1時間加熱して乾燥雰囲気下で放冷した後、再び原料入りのつぼの重量を測定し、両重量測定における重量差に基づいて強熱減量を求めた。本発明において強熱減量を1000℃で1時間加熱した後に測定することにしたのは、希土塩の場合、500℃以上の加熱で強熱減量の値が安定し始めることが実験的に確認されており、1000℃での加熱が最も安定的な指標として適用可能であるという考えに基づくものである。

【0030】ところで、セリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とが混在する原料を大別すると、セリウム系希土類炭酸塩を焙焼することによって得られる原料と、セリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物とを混合させることで得られる原料とがあるが、前者の原料の方が粉碎性により優れており、前者の原料を用いた方が研磨材製品の粗大粒子濃度がより低くなるため、より好ましい。つまり、後者の原料には、硬くて粉碎しにくい酸化希土が混合されているため、粉碎が進みにくく、粗大粒子濃度が高くなりやすいと考えられる。これに対し、前者の原料は、原料全体を適度に焙焼してLOIを調節したものであり、炭酸希土を完全に焙焼することにより得られる酸化希土の焼成が防止されているので、粗大粒子濃度がより低減しやすいと考えられる。

【0031】原料を粉碎する工程が終了すると、従来の技術で説明したような通常の製造工程と同様の工程を行って研磨材を製造する。具体的には、まず必要に応じて化学処理(湿式処理)を施し、濾過して乾燥する。その後、焙焼して、解砕(再粉碎)を行う。湿式粉碎によって解砕する場合で、スラリー状態の研磨材を製造する場合は、この解砕を完了した時点で研磨材が製造される。また、それ以外の場合は、通常、解砕後の原料を分級して所望の粒径、粒度分布の研磨材を得る。

【0032】原料中のフッ素成分濃度の調節は、原料を粉碎する工程においてスラリーの調製に用いる溶液中のフッ素濃度を調節することで行われるほか、研磨材を粉碎する工程後の焙焼によっても行われる。焙焼により原料中のフッ素成分を飛ばすことができるからである。ただし、焙焼工程は、最終的に製造しようとする研磨材の粒径との関係で、研磨材原料粒子が適当な大きさに粒成長するように、原料を焙焼するものであるため、原料中のフッ素成分濃度が適当な値になるような焙焼条件(温度や時間)を常に選択できるとは限らない。したがっ

て、研磨材中のフッ素成分濃度を確実に低くするには、原料を粉碎する工程において原料中のフッ素濃度を極力低減させておく必要がある。この点、本発明によれば、原料を粉碎する工程におけるフッ素成分濃度を低くすることができ、またフッ化処理も必要ないので、焙焼前の原料中のフッ素成分濃度を低く抑えることができ、焙焼後の原料や研磨材製品中のフッ素成分濃度を容易かつ確実に上述の範囲に収めることができる。

【0033】ここまで説明してきたような研磨材の製造方法によれば、粗大粒子濃度および微粒子濃度が低い研磨材を容易に製造できるが、検討の結果、本発明に係るセリウム系研磨材の製造方法によって製造された研磨材の中でも、研磨材中のTREOに対するフッ素元素含有率が0.01重量%~3.0重量%であるものが、被研磨面の平滑性および洗浄性に優れており、研磨時の傷発生が少なく、しかも研磨力が高い研磨材であることが解った。なお、研磨材製品中のフッ素成分濃度は、研磨材製品におけるTREOに対するフッ素元素含有量の重量比率である。フッ素成分濃度が0.01重量%以下のものは被研磨面の平滑性に劣り、一方、3.0重量%を超えるものは洗浄性に劣るからである。また、高い平面性が要求される電子材料用ガラス基板研磨用途としては、特に洗浄性に優れた研磨材が要求される。このような用途には、研磨材中のフッ素成分濃度が特に低い0.01重量%~1.0重量%のものが好適である。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態を説明する。

【0035】第1実施形態：セリウム系研磨材原料として、TREOが69.5重量%であって、TREOに占める酸化セリウム(CeO_2)が60重量%、TREOに占めるフッ素成分の含有量が0.02重量%である炭酸希土を用いた。なお、原料の平均粒径は約500 μm であった。また、原料のLOIは3.0重量%であった。LOIの測定方法は、上述した通りであり、その説明を省略する。

【0036】この原料2kgと、フッ化水素(HF)濃度が0.01mol/Lである水溶液2Lとを混合して、固形成分含有率が50重量%であるスラリーを調製した。

【0037】このスラリーを常温下(20℃)で1時間攪拌し、その後、直径4mmのボールが10kg投入されたアトライタ(三井三池製作所(株)製 MA-1SE)を用いて3時間、湿式粉碎を行った。粉碎後、固形成分を濾過してケーキを得た後、このケーキを乾燥させて、焙焼(850℃)し、解砕を行い、その後、10 μm 以上の粒子を除く分級を行って、平均粒径が1.0 μm のセリウム系研磨材製品を得た。なお、各実施形態および比較例は全て、平均粒径が1.0 μm のセリウム系研磨材を製造するものであり、各実施形態および比較例

では、この目標との関係で、原料が適当な粒径まで粒成長するように焙焼を行うと共に必要な解砕がなされるように解砕している。

【0038】第1実施形態をはじめ、後述の実施形態および比較例では、攪拌終了時のスラリーの固形成分および最終的に得られた研磨材について、フッ素成分濃度を測定した。また、攪拌終了時および湿式粉碎終了時の原料と最終的に得られた研磨材製品について、粗大粒子濃度（粒径10 μ m以上の粒子の濃度）を測定した。

【0039】フッ素成分濃度の測定：フッ素成分濃度測定方法は、「JIS-K-010234」に記載のフッ素化合物測定方法（イオン電極法）に準拠したもの（フッ素が微量の場合にはイオンクロマトグラフ法による測定を併用）であり、その説明を省略する。結果を表1に示す。

【0040】粗大粒子濃度の測定：粗大粒子濃度の測定は以下のようにして行った。測定対象について、固形成分の重量が200gに相当する量を秤量採取し、これを分散剤として0.1重量%のヘキサメタリン酸ナトリウ

ムを含有する水溶液に分散させ2分間攪拌しスラリーを製造した。このスラリーを孔径10 μ mのマイクロシープで濾過し、篩上の残滓を回収した。回収した残滓を再度0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液に分散させスラリー化した。このとき、分散は超音波攪拌を1分間行っている。そして、スラリーを孔径10 μ mのマイクロシープで濾過した。この回収残滓の再スラリー化、濾過は2回行って粗大粒子を回収した。その後、この粗大粒子を十分乾燥させた後秤量し、この粗大粒子重量から粗大粒子濃度を求めた。

【0041】第2～5実施形態および比較例1～比較例3：第1実施形態で用いた原料と同じ原料を用い、スラリー調製に用いる水溶液中のフッ化水素濃度を変化させて原料を粉碎する工程を行った。各実施形態におけるフッ素濃度を表1に示す。これ以外の研磨材製造条件は、第1実施形態と同じであった。

【0042】

【表1】

実施形態 ／比較例	スラリー調製用溶液中のフッ素成分濃度 (mol/L)	フッ素成分濃度 (フッ素/TREO、重量%)		粗大粒子濃度(重量ppm)		
		攪拌後の原料	研磨材製品	攪拌後の原料	粉碎工程後の原料	研磨材製品
実施1	0.001	0.01	0.01	5500	600	1800
実施2	0.005	0.02	0.01	1500	180	510
実施3	0.01	0.03	0.01	240	<10	30
実施4	0.1	0.27	0.08	240	<10	<10
実施5	1.0	2.6	1.7	<10	<10	1250
比較1	5.0	13.3	12.2	<10	<10	3600
比較2	1.5	4.1	3.3	<10	<10	2750
比較3	—	—	—	>10000	1500	2200

当初原料の共通データ：
 ・LOI=30重量%、
 ・「TREO/原料」=69.5重量%、
 ・「CeO₂/TREO」=60重量%、
 ・TREOに対する含有フッ素成分の割合=0.02重量%
 ・スラリー調製処理用の添加成分：フッ化水素(HF)

【0043】比較例3では、フッ素成分を含有しない水溶液（純水）を用いてスラリーを調製したが、攪拌後に得られた原料は粗大粒子濃度が極めて高いものであった。これに対し、第1実施形態によれば、攪拌後に粗大粒子濃度の低い原料が得られた。つまり、フッ素成分濃度が0.001mol/L以上の水溶液を用いてスラリーを調製することにより、溶液中に含有するフッ素成分を利用した化学的な粉碎を行うことができることが解った。また、最終的に得られる研磨材製品中の粗大粒子濃度も比較例3と比べて抑制されており、研磨材中の粗大粒子濃度を低減する効果を有することも解った。なお、0.001mol/L以下の濃度でも溶液中にフッ素成分が含有されていれば粉碎効果は得られるが、必要な粉碎を行うには時間がかかることが解った。また、攪拌操作は、スラリー中のフッ素成分を利用した化学的な粉碎が

促進され则认为られるので、粉碎効率を向上させるためには好ましい。

【0044】第2実施形態から第5実施形態の結果に示されるように、スラリー調製に用いた溶液中のフッ素濃度を高めていくと、攪拌後あるいは粉碎工程後に得られる原料の粗大粒子濃度を低減できることが解った。この一方で、比較例1から解るように、スラリー調製に用いる水溶液中のフッ素成分濃度が5.0mol/Lになると、研磨材製品中の粗大粒子濃度がかえって高くなることが解った。溶液中のフッ素濃度を高くすると、化学的な粉碎は促進され、粉碎後に得られる原料中の粗大粒子濃度は低減するが、原料中のフッ素濃度が高くなる。この結果、焙焼時の粒成長が促進され過ぎ、研磨材製品中の粗大粒子濃度がかえって高くなるからであると考えられる。

【0045】第6～9実施形態および比較例4：第1実施形態で用いた原料を600℃～800℃で所定時間仮焼してLOIを所定の値に調節した原料を用いた。各実施形態の原料のLOIは表2に示すとおりである。これ以外の研磨材製造条件は第4実施形態と同じであったので、その説明を省略する。

【0046】第10および第11実施形態：スラリーを

調製する際に用いる、フッ素含有水溶液として、フッ化アンモニウム(NH₄F)水溶液を用いた。これ以外の研磨材製造条件は、第10実施形態は第4実施形態と同じであり、第11実施形態は、第8実施形態と同じであった。

【0047】

【表2】

実施形態 ／比較例	原料の LOI (%)	スラリー調製処理		フッ素成分濃度 (フッ素/TREO、 重量%)		粗大粒子濃度(重量ppm)		
		処理用 添加 成分	溶液の フッ素 濃度	攪拌 処理後 の原料	研磨材 製品	攪拌 処理後 の原料	粉碎工 程後の 原料	研磨材 製品
実施4	30	HF	0.1	0.27	0.08	240	<10	<10
実施6	20			0.24	0.08	270	<10	30
実施7	10			0.20	0.06	450	20	60
実施8	5			0.17	0.06	1200	70	180
実施9	1.0			0.15	0.05	3800	250	850
比較4	0.5			0.14	0.03	>10000	1600	4500
実施10	30	NH ₄ F	0.1	0.27	0.07	220	<10	<10
実施11	5			0.18	0.07	920	60	140

【0048】各実施形態の結果から解るように、原料のLOIが1.0重量%以上の場合に、攪拌(化学的な粉碎)後に得られる原料および研磨材製品中の粗大粒子濃度が低くなるという結果が得られた。これに対し、比較例4に示されるように、LOIが0.5重量%の原料を用いた場合は、攪拌処理(化学的な粉碎)によっては粗大粒子濃度を低くすることはできなかった。したがって、セリウム系研磨材の原料としては、セリウム系希土類炭酸塩、またはセリウム系希土類炭酸塩とセリウム系希土類酸化物が混在するものが好ましく、より具体的にはLOIが、1.0重量%以上であるものが好ましいことが解った。このような結果になるのは、スラリー中のフッ素成分が粗大粒子を粉碎する効果は、主に炭酸希土に対する効果だからであると考えられる。また、LOIの上限値は特に限定されることはなく、原料として入手可能な炭酸希土原料のLOIの上限値である40重量%以下であれば好ましいことが解った。ただし、スラリー中のフッ素成分濃度の調製を正確に行うためには、原料はできるだけ安定した物性のものが好ましい。この点を考慮すると、原料のLOIは30重量%以下がより好ましい。

【0049】**研磨試験**：各実施形態及び比較例により得られたスラリー状態のセリウム系研磨材について研磨試験を行い、研磨値の測定および研磨面の状態評価(傷評価)を行った。研磨試験では、高速研磨試験機を試験装置として用い、65mmφの平面パネル用ガラスを被研磨材とし、このガラスをポリウレタン製の研磨パッドを用いて研磨した。研磨試験では、得られた研磨材をさらに水に分散させてスラリー濃度が10重量%の研磨材スラリーを調製した。研磨条件は、調製した研磨材スラリーを5ml/minの速度で供給し、研磨面に対する圧力を15.7kg/cm²に設定し、研磨試験機の回転

速度を1000rpmに設定するというものであった。研磨後のガラス材料は、純水で洗浄し無塵状態で乾燥させた。

【0050】**研磨値の評価**：上述の研磨試験において、研磨前後のガラス重量を測定することにより求められたガラス重量の減少量に基づいて、研磨値を求めた。したがって、研磨値が大きいほど研磨力が高いということになる。ここでは、第1実施形態の研磨材を用いて研磨した場合の研磨値を基準(100)とした。

【0051】**傷の評価**：被研磨面の状態を評価したものである。被研磨面の傷の有無および研磨材粒子の研磨面への残存の有無を基準として傷の評価を行った。具体的には、研磨後のガラスの表面に30ワルクスのハロゲンランプを照射し、反射法にてガラス表面を観察して、傷の程度(大きさ)を見極めて点数化し、100点満点からの減点方式にて評価点を定めた。試験の結果を表3に示す。

【0052】**洗浄性**の評価：各実施形態および比較例で得られたセリウム系研磨材を用いて研磨した被研磨面を洗浄することを想定して、研磨材の洗浄性試験を行った。試験では、光学顕微鏡観察用のガラス製プレパレートであって超音波洗浄によって洗浄し乾燥したものを留意した。そして、セリウム系研磨材を水に分散させて、濃度10重量%の研磨材スラリーを得た。この研磨材スラリーに用意したプレパレートを浸漬し、その後引き上げて乾燥機で十分に乾燥させてプレパレート表面に研磨材を付着させ、洗浄性試験用の試験片を得た。なお、乾燥時のプレパレート雰囲気温度は50℃とした。そして、得られた試験片をビーカー内の純水に浸漬させた状態で、超音波洗浄を5分間行った。洗浄後、プレパレートをビーカー内から取り出して、純水にて流水洗浄した。そして、流水洗浄後のプレパレートの表面を光学顕

微鏡にて観察し、表面に残存している研磨材粒子の残存量を評価した。評価結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

実施形態 ／比較例	研磨材製品の フッ素濃度 (フッ素/TREO、 質量%)	研磨材製品の 粗大粒子 濃度 (重量ppm)	研磨材の評価		
			研磨値	傷	* 洗浄性
実施1	0.01	1800	100	94	○
実施3	0.01	30	102	97	○
実施4	0.06	<10	107	99	○
実施5	1.7	1250	110	95	○
実施9	0.05	850	106	97	○
実施10	0.07	850	108	99	○
実施11	0.07	<10	107	98	○
比較1	12.2	3600	125	<50	×
比較2	3.3	2750	113	<50	△
比較3	—	2200	85	<50	○
比較4	0.03	4500	108	<50	○

*) 洗浄性評価

○:良好 洗浄後、付着研磨材が確認できなかった。

△:不良 洗浄後、少量の付着研磨材が確認された。

×:悪い 洗浄後、多量の付着研磨材が確認された。

【0054】表から解るように、各実施形態の研磨材について、研磨値、傷および洗浄性の全ての項目について、良好な結果が得られた。これに対して、比較例1の研磨材は、研磨力には優れているが、傷評価および洗浄性は悪かった。これは、粉碎終了時のフッ素成分濃度が高くなり、粒成長が進みやすい状態になったため、粗大粒子濃度が高くなったことと、粗大粒子の生成を抑制するため十分な焙焼を行うことができず、焙焼によりフッ素濃度を低減できなかったことが原因であると考えられる。比較例2の研磨材も比較例1のものと同様の傾向を示したが、洗浄性はやや改善されており、これはフッ素成分濃度が低いことによるものであると考えられるが、洗浄性が十分に改善されたレベルには達していなかった。フッ素を添加していない比較例3の研磨材は、研磨値、傷、洗浄性の全てにおいて評価が低く、これらについて必要な性能を確保するにはフッ素成分が必要であることが解った。そして、比較例4の研磨材は、傷評価が低かった。比較例4は原料に酸化希土を用いたため、原料の粉碎が進まず、粗大粒子の残存量が増大したため、このようは評価になったものと考えられる。

【0055】この結果、原料と、上述した範囲のフッ素成分濃度を有する溶液とを混合してスラリーを調製し、

これによって原料を化学的に粉碎すれば、研磨値、傷、洗浄性などの全てにおいて良好な特性を有するセリウム系研磨材を容易に製造できることが解った。

【0056】そして、研磨材製品中のフッ素濃度は、0.01重量%～3.0重量%が好ましいことが解った。また、攪拌処理終了後の原料中のフッ素成分濃度を0.01重量%～4.0重量%にすれば、研磨材製品中のフッ素濃度を3.0重量%以下にすることができ、好ましいことが解った(表1参照)。さらに、この試験の結果から、より高い平面性が要求され、より洗浄性に優れる研磨材が必要になる電子材料用ガラス基板研磨用途としては、フッ素成分濃度が1.0重量%以下のものがより好適であることが解った。また、攪拌処理終了後の原料中のフッ素成分濃度を3.0重量%以下にすれば、研磨材製品中のフッ素濃度を1.0重量%以下にすることができ、好ましいことが解った(表1参照)。

【0057】

【発明の効果】以上の説明から解るように、本発明によれば、粗大粒子の含有濃度がより低く、かつより高い研磨力が確保されており、しかも被研磨面の洗浄性に優れたセリウム系研磨材を製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 内野 義嗣

東京都品川区大崎1丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部レアメタル事業部内

(72)発明者 牛山 和哉

東京都品川区大崎1丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社機能材料事業本部レアメタル事業部内

Fターム(参考) 4G076 AA02 AB02 AB09 BA24 BA46
BD02 CA36 DA30